

реальный результат в снижении общего расхода ТЭР и способствует реализации одной из основных задач – сокращение затрат ОАО «РЖД».

Итоги реализации «Программ Энергосбережения»

Год	Объем перевозочной работы, млрд т·км брутто	Удельный расход ТЭР на тягу поездов	
		Электроэнергия, кВт·ч/10 тыс. т·км брутто	Дизельное топливо, кг у. т./10 тыс. т·км брутто
2008	3584,6	115,4	115,4
2009	3686,8	115,7	115,7
2010	3857,3	115,1	115,1
2011	4066,3	114,6	114,6
2012	4210,4	113,5	113,5
2013	4157,0	112,4	112,4
2014	4319,3	111,0	111,0
2015	4277,7	109,6	109,6

Список использованных источников

1. Федеральный закон РФ от 03.04.1996 года № 28-ФЗ «Об энергосбережении» // Российская газета. 1996. № 68.
2. Котельников А. В. Энергетическая стратегия железных дорог России // Железные дороги мира. 2005. № 2.
3. Федеральный закон РФ от 23.11.2009 года № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» // Российская газета. 2009. № 5050.
4. Энергетическая стратегия холдинга «Российские железные дороги» на период до 2020 года и на перспективу до 2030 года [Электронный ресурс]. URL:http://www.rzdexpo.ru/innovation/resource_saving/energeticheskay_efektivnos/ (дата обращения 17.11.2017).
5. Годовой отчет ОАО РЖД за 2016 год [Электронный ресурс]. URL: <http://ar2016.rzd.ru/ru> (дата обращения 17.11.2017).

УДК 543.573

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО МНОЖИТЕЛЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА КОКСОВОГО УГЛЯ ОФ «НЕРЮНГРИНСКАЯ»

DETERMINATION OF THE ACTIVATION ENERGY AND THE PREDEXPONENTIAL MULTIPLIER OF THE COKING COAL CM «NERYUNGRINSKAYA» PYROLYSIS PROCESS

Пузанов Н. С., Стахеев С. Г.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург,
Niki4.ru@mail.ru

Puzanov N. S., Stakheev S. G.

Ural Federal University, Ekaterinburg

Аннотация: В работе рассмотрен низоконверсионный метод определения кинетических параметров Ozawa-Flynn-Wall для процесса пиролиза коксового угля. Было проведено и проанализировано 5 термогравиметрических измерений. Получена зависимость энергии активации и предэкспоненциального множителя от степени превращения.

Abstract: An iso-conversion method for determining the kinetic parameters of Ozawa-Flynn-Wall for the process of pyrolysis of coke coal is considered in this work. Five thermogravimetric measurements were carried out and analyzed. The dependence of the activation energy and the pre-exponential factor on the degree of transformation is obtained.

Ключевые слова: энергия активации, пиролиз, термический анализ, коксовый уголь.

Key words: activation energy, pyrolysis, thermal analysis, coking coal.

В настоящее время производство металлургического кокса достигло 650 млн т и продолжает расти устойчивыми темпами. В России ежегодно производится 26–27 млн т кокса 6 %-ой влажности [1]. Для производства кокса используются дефицитные обогащенные спекающиеся угли. В структуре затрат на производство кокса затраты на угольную шихту составляют более 80 % [2]. Поэтому

рациональное использования спекающихся углей в коксохимической промышленности является важной задачей.

Цель работы состояла в определении энергии активации и предэкспоненциального множителя изоконверсионным методом Ozawa-Flynn-Wall при нагреве до температуры получения кокса в промышленных печах без доступа воздуха (пиролиза) навески коксового угля ОФ «Нерюнгринская» с постоянной скоростью нагрева образца. Эксперименты выполняли на приборе STA 449 F3 «Jupiter» фирмы Netzsch.

Сущность метода заключается в получении не менее трех термогравиметрических (ТГ) кривых пиролиза навески угля с различными постоянными скоростями нагрева образца. Полученные ТГ кривые отражают динамику потери массы навески в ходе нагрева. Далее кривые обрабатывают с помощью метода Ozawa-Flynn-Wall для определения кинетических параметров процесса пиролиза угля. В соответствии с теорией метода Ozawa-Flynn-Wall, уравнение для расчета энергии активации имеет вид [3]:

$$\ln W = \ln\left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \ln\left[\frac{A \cdot E}{W \cdot R} p\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)\right] - 5,3305 + 1,052 \frac{E}{R \cdot T}, \quad (1)$$

где W – скорость нагрева печи прибора, A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – текущая температура в печи, $p\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ – экспоненциальный интеграл.

В данном уравнении x – степень превращения которая находится по формуле:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{общ}}}, \quad (2)$$

где m_0 – начальная масса образца, m – текущая масса образца, m_f – конечная масса образца.

В основе использования метода Ozawa-Flynn-Wall лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении x зависит только от температуры, поэтому график функции

в координатах $\log W-1000/T$ для каждого фиксированного значения степени превращения дает прямую линию, тангенс угла наклона (m) которой прямо пропорционален энергии активации:

$$m = -\frac{1,052E}{R}, \quad (3)$$

Материал исследования – каменный уголь технологической марки "К" ОФ «Нерюнгринская» массой 20–25 мг с крупностью зёрен менее 0,2 мм. Данные технического и пластометрического анализов угля представлены в табл. 1.

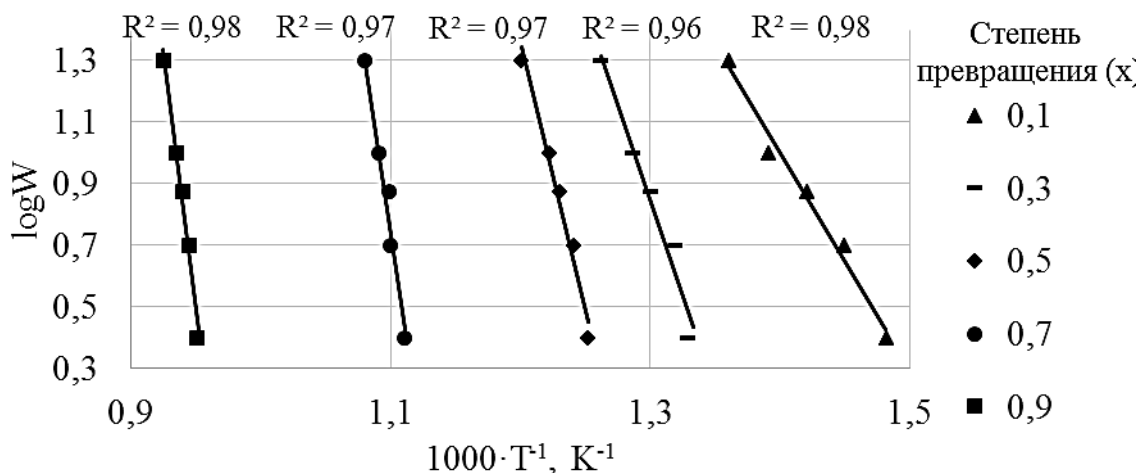
Таблица 1

Данные технического и пластометрического анализа угля

Показатель	Значение
Зольность на сухую массу угля, %	10,4
Выход летучих на сухую беззольную массу угля, %	19,5
Сера на сухую массу угля, %	0,24
Толщина пластического слоя, мм	9

Условия проведения экспериментов: скорость нагрева – 2,5; 5; 7,5; 10; 20 °С/мин; продувочный газ – аргон 50 мл/мин; защитный газ – аргон 20 мл/мин; конечная температура – 1000 °С; материал тигля – корунд (Al_2O_3).

В результате проведения экспериментов было получено 5 термогравиметрических кривых. На основании полученных данных был построен график зависимости логарифма скорости нагрева от обратной температуры при фиксированной степени превращения (рисунок).



Зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры

По тангенсу угла наклона данных прямых, по формуле (1) рассчитали энергию активации и логарифм предэкспоненциального множителя для различных степеней превращения процесса пиролиза угля (табл. 2).

Таблица 2

Энергия активации и логарифм предэкспоненциального множителя при различных степенях превращения

Параметр	Значение				
x, отн. ед.	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
E, кДж/моль	55	97	136	225	267
lgA, с ⁻¹	2,1	3,2	4,1	5,6	7,5

Энергия активации увеличивается от 55 до 267 кДж/моль с ростом степени превращения от 0,1 до 0,9, что связано с увеличением упорядоченности кристаллической структуры коксового остатка в ходе нагрева, логарифм предэкспоненциального множителя также увеличивается с 2,1 до 7,5 с⁻¹ с ростом степени превращения.

Аналогичные исследования будут продолжены для спекающихся углей всего ряда метаморфизма. Полученные данные по кинетике термической деструкции спекающихся углей могут быть использованы дополнительно к традиционным для рационального составления угольных шихт при получении высококачественного металлургического кокса.

Список использованных источников

1. Россия в цифрах – 2017: крат. стат. сб. М. : Росстат, 2017. 511 с.
2. Кокс [Электронный ресурс]. URL: <http://www.mining-enc.ru/> (дата обращения 15.10.2017).
3. Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization // J. of Polymer Science. 1971. № 3. P. 150–158.